

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-011316

(43)Date of publication of application : 16.01.2001

(51)Int.Cl.

C08L101/02
C08F 8/00
C09K 21/14

(21)Application number : 11-179680

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 25.06.1999

(72)Inventor : NISHIHARA HAJIME

(54) RUBBER-LIKE POLYMERIC FLAME RETARDANT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject flame retardant capable of imparting excellent flame resistance to a polymer by including ionic groups in a specified rubber-like polymer.

SOLUTION: This rubber-like polymeric flame retardant contains ionic groups. The flame retardant preferably comprises units such as an aromatic vinyl unit, a conjugated diene unit or an unsaturated nitrile unit and preferably contains the ionic groups selected from a sulfonic acid group and/or its salts, a carboxyl group and/or its salts and the like as the ionic groups. Besides, the ionic groups are preferably contained in an amount of 1-300 mol% based on the total units of base polymer of the flame retardant. The flame retardant can be obtained, for example, according to a method of introducing the ionic groups by treating a rubber-like polymer (e.g. a styrene-ethylene-butylene-styrene copolymer) with an acid and/or an alkali or the like. Excellent flame resistance is developed by formulating the flame retardant with a polymer (especially preferably a thermoplastic resin).

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]Rubber-like polymer fire retardant containing an ion group.

[Claim 2]The rubber-like polymer fire retardant containing a unit chosen from an aromatic vinyl unit, a conjugated diene unit, an unsaturated nitrile unit, an acrylamide unit, a methacrylamide unit, an acrylic acid unit, methacrylic acid units, a vinyl alcohol unit, and a polyfunctional monomeric unit according to claim 1.

[Claim 3]An ion group Sulfonic acid and/or its salt, a carboxyl group, and/or its salt, - A $\text{PO}(\text{OH})_2$ group and/or its salt, a $-\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2$ group, and/or its salt, - The rubber-like polymer fire retardant containing an ion group chosen from NO_2 , a hydroxyl group and its salt, a chloromethylation amine group, and/or its salt according to claim 1 or 2.

[Claim 4]A fire-resistant polymer composition which blended fire retardant of claim 1-3 given in any 1 paragraph with a polymer.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to rubber-like polymer fire retardant. It is related with the rubber-like polymer fire retardant which can give in detail the fire retardancy which stood high, and its fire-resistant polymer composition.

[0002]

[Description of the Prior Art]Since a thermoplastic polymer or polymers, such as thermoplastic elastomer, are excellent in shock resistance in addition to excelling in a moldability, they are used in many fields including autoparts, household appliance parts, and OA equipment parts, but the use is restricted for the flammability of a polymer. As the method of flameproofing of a polymer, adding fire retardant of a halogen system, the Lynn system, and an inorganic system to a polymer is known, and, thereby, flameproofing is attained to some extent. However, a close-up of the demand of safety to a fire is taken suddenly in recent years, and technical development which does not have deterioration of an environmental problem or mechanical properties with development of still more advanced flameproofing art is desired strongly.

[0003]The constituent which, on the other hand, blended the aromatic vinyl resin which replaced inorganic acid salts, such as a polystyrene sulfonate salt, by the aromatic ring is known. For example, a process of stabilization resin of a sodium-polystyrene-sulfonate salt and polyvinyl chloride (JP,7-268028,A), The process (JP,6-248013,A) of stabilization resin of a sodium-polystyrene-sulfonate salt and polyolefine, consisting [of polystyrene / a polyphenylene oxide system alloy] heat-resistant resin [Proceedings of the 6 th Sony Research Forum p.552 (1996)] Compatibility of the polymer system which introduced sulfonate into polystyrene/polyphenylene oxide [Polymer, Vol.33, Nr6-1210 (1992)] It is by **.

[0004]The water soluble polymer electrolyte (JP,10-101731,A, JP,10-249194,A) in which the ion group was introduced into ABS plastics or HIPS resin is known. However, as for neither an indication nor suggestion, it is carried out to the above-mentioned gazette and literature that the fire retardancy in which the rubber system polymer containing sulfonate etc. excelled can be given.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]An object of this invention is to provide the rubber-like polymer fire retardant which there are no above problems, namely, can give the fire retardancy which stood high in view of such the actual condition.

[0006]

[Means for Solving the Problem]As a result of examining the fire retardancy of a polymer wholeheartedly, this invention persons found out that fire retardant which has a specific substituent of this invention made fire retardancy improve by leaps and bounds to a polymer, and completed this invention. That is, this invention provides rubber-like polymer fire retardant containing an ion group, and a fire-resistant polymer composition which blended it.

[0007]Hereafter, this invention is explained in detail. A rubber-like polymer with specific fire retardant of this invention contains an ion group. Here, it is important to contain an ion group. It is easy to *** in comparison, and an ion group replaced by an aromatic ring serves as a point constructing a bridge at the time of combustion, and is contributed to char formation. Acid of ion origin from which it was desorbed according to a kind of ion group promotes char formation. An ion group in this invention reveals such an operation, and is not restricted in particular. Specifically A carboxyl group and/or its salts, such as sulfonic acid and/or its salt, an acrylic acid unit, and methacrylic acid units, - A PO(OH)₂ group and/or its salt, a -CH₂PO(OH)₂ group, and/or its salt, - NO₂, a hydroxyl group and its salt, a chloromethylation amine group and/or its salt and an acrylamide unit, a methacrylamide unit, and a vinyl alcohol unit are also included in an ion group.

[0008]In this invention, in order for an ion group to reveal the above-mentioned operation, as opposed to all the units of a polymer of a base of fire retardant — an ion group — 1-300-mol % — containing — desirable — further — — desirable — 20-200-mol % — most — desirable — 50-150-mol % — it is 70-100-mol % very preferably. Fire retardant of this invention a rubber-like polymer acid and/or by carrying out alkali treatment, It can manufacture a monomer, other composition monomers and copolymerization containing a method (a method I) of introducing an ion group, or an ion group or a method (a method II) of carrying out graft copolymerization, and if needed by a method (a method III) of introducing an ion group into a polymer obtained by a method II.

[0009]In the first manufacturing method (a method I) of fire retardant of this invention, a specific rubber-like

polymer acid and/or by carrying out alkali treatment per aromatic vinyl, An acid ion group of a sulfonic acid group etc. is introduced, units, such as unsaturated nitrile, are converted into an amide group, a carboxyl group, or its salt, and acid ion groups, such as a hydroxyl group, or its salt, sulfonic acid group, are introduced into units, such as conjugated diene. For this reason, in the case of a rubber-like polymer containing an aromatic vinyl unit, since acid ion groups, such as a hydroxyl group, or its salt, sulfonic acid group, are introduced into conjugated diene etc. in addition to an acid ion group of a sulfonic acid group etc. being introduced per aromatic vinyl, a char plasticity is very high. As a result, even if it reduces an addition of fire retardant to a polymer, it becomes possible to hold fire retardancy.

[0010]Here, as alkali used for alkali treatment, inorganic alkali is preferred. As inorganic alkali, a compound of an oxide of an alkaline metal or alkaline-earth metals, hydroxide, carbonate, a hydrogencarbonate, acetate, sulfate, and an phosphate and its solution are mentioned. For ion structure-of-cross-linkage formation, it is preferred in the above-mentioned alkali treatment to use IB(s), such as Cu, Ag, Mg, Ca, Ba, Zn, Cd, Hg, aluminum, Fe, Co, and nickel, IIA, IIB, IIIB, and polyvalent metallic salt containing a metal ion of the fourth cycle of a group VIII.

[0011]By making alkali mentioned above and a specific polymer react, unsaturated nitrile and a conjugated diene part will receive hydrolysis, and an amide group and a hydroxyl group are introduced, respectively. As for an amide group, a carboxyl group, its salt, or a hydroxyl group is replaced by oxalate by adding alkali. As acid used for acid treatment, inorganic acid is preferred. As inorganic acid, concentrated sulfuric acid, a sulfuric anhydride, fuming sulfuric acid, chlorosulfonic acid, nitric acid, fuming nitric acid, phosphoric acid, a phosphorus chloride, phosphorus oxide, etc. are mentioned. In these, concentrated sulfuric acid, a sulfuric anhydride, fuming sulfuric acid, and chlorosulfonic acid are preferred, and 70% of the weight or more of especially concentrated sulfuric acid is preferred.

[0012]By making inorganic acid mentioned above and a specific polymer react, unsaturated nitrile receives hydrolysis, and refining is carried out to an amide group or a carboxyl group, and to aromatic vinyl and conjugated diene. Ion groups, such as a sulfonic acid group, a $-PO(OH)_2$ group, a $-CH_2PO(OH)_2$ group, and a $-NO_2$ group, are introduced. In acid treatment mentioned above, when using a sulfonating agent, the Lewes acid radical may be used together.

[0013]The above-mentioned manufacturing method is indicated in detail by JP,10-101731,A and JP,10-249194,A. As for a rubber-like polymer used in the first manufacturing method (I) of fire retardant of this invention, it is preferred that glass transition temperature (T_g) is less than $-30^{\circ}C$, and when $-30^{\circ}C$ is exceeded, it is in a tendency for shock resistance to fall.

[0014]As an example of such a rubber-like polymer, a styrene ethylene butylene styrene copolymer, Saturation rubber which hydrogenated diene system rubber and the above-mentioned diene rubbers, such as polybutadiene, poly(styrene butadiene), and poly(acrylonitrile butadiene), Acrylic rubber and ethylene-PUROPIRE copolymer rubbers, such as polyisoprene rubber, chloroprene rubber, and polybutyl acrylate, Thermoplastic elastomer containing cross linked rubbers, such as ethylene-pro ***** diene monomer ternary polymerization object rubber (EPDM) and ethylene octene copolymer rubber, or non-cross linked rubber, and the above-mentioned rubber composition, etc. can be mentioned.

[0015]Also in the above-mentioned thermoplastic elastomer, especially a styrene thermoplastic elastomer is preferred, It is a block copolymer which consists of an aromatic vinyl unit and a conjugated diene unit, or the block copolymer in which hydrogenation of the above-mentioned conjugated diene unit portion was carried out selectively, and a thermal stability viewpoint to a hydrogenation styrene thermoplastic elastomer is especially still more preferred. An aromatic vinyl monomer which constitutes the above-mentioned block copolymer, For example, although it is styrene, alpha-methylstyrene, PARAME chill styrene, p-chlorostyrene, p-bromostyrene, 2,4,5-tribromostyrene, etc. and styrene is the most preferred, copolymerization of the aromatic vinyl monomer besides the above may be carried out for styrene to a subject. The conjugated diene monomer which constitutes the above-mentioned block copolymer can mention 1,3-butadiene, isoprene, etc.

[0016]And a block structure of a block copolymer, When a polymeric block which consists of an aromatic vinyl unit is displayed by S and a polymeric block which consists of conjugated diene and/or its unit by which hydrogenation was carried out selectively is displayed by B, A linear block copolymer of SB and S(BS) $_n$ (however, n integer of 1-3), and S(BSB) $_n$ (however, n integer of 1-2), and (SB) $_n$ X (however, n integer of 3-6.) X is coupling agent residue, such as tetrachlorosilane, a tin tetrachloride, and a poly epoxy compound. It is preferred that it is a star-like (star) block copolymer which is displayed and which makes B portion a connecting center. 2 types of SB, 3 types of SBS, and a 4 type linear block copolymer of SBSB are especially preferred. A rate of an aromatic vinyl monomer in the above-mentioned block copolymer is 1 to 99 % of the weight, preferably, ten to 90% of the weight, it is 30 to 70% most preferably, and impact strength which stood high in a mentioned range reveals it 20 to 80% still more preferably.

[0017]A still more desirable hydrogenation styrene thermoplastic elastomer also in a rubber-like polymer of a base of fire retardant of this invention is obtained by hydrogenating a block copolymer which consists of an above-mentioned aromatic vinyl unit and a conjugated diene unit by a publicly known method. For example, F.L.Ramp, etal, J.Amer.Chem.Soc., 83, a method of hydrogenating using a TORISO butylborane catalyst of 4672 (1961) statements, Hung Yu Chen, J.Polym.Sci.Polym.Letter Ed., a method of hydrogenating using tosyl hydrazide of 15,271 (1977) statements, Or a method of hydrogenating JP,42-8704,B using an organic cobalt organicity aluminum system catalyst of a statement, or an organic nickel organicity aluminum system catalyst, 1, a method shown in JP,52-41890,A which uses a catalyst which can hydrogenate 2-vinyl bonds selectively in advance of 1 and 4-combination,

Or it is a method shown in JP,59-133203,A using a catalyst in which hydrogenation is possible, and JP,60-220147,A under low temperature and mild low-pressure conditions.

[0018]A rubber-like polymer used in first manufacturing method (I) of fire retardant of this invention, acrylic ester which unsaturated nitrile units, such as an aromatic vinyl unit or acrylonitrile, and a methacrylonitrile, and a carbon number become from an alkyl group of 1-8 — and, Units, such as acrylic acid, methacrylic acid, a maleic anhydride, and N-substitution maleimide, Divinylbenzene, triallyl isocyanurate, triaryl cyanurate, Diamond SETONJI acrylamide, polyethylene-glycol diacrylate, Polyethylene glycol dimethacrylate, trimethylolpropanetrimethacrylate, Trimethylolpropane triacrylate, ethylene glycol dimethacrylate, Triethylene glycol dimethacrylate, diethylene-glycol dimethacrylate, Diisopropenylbenzene, P-quinonedioxime, P, and P'-dibenzoyl quinonedioxime, Polyfunctional monomeric units, such as phenylmaleimide, allyl methacrylate, N,N'-m-phenylene bis maleimide, diallyl phthalate, tetra allyloxy ethane, and 1,2-polybutadiene, can be contained.

[0019]A polymer used in first manufacturing method (I) of fire retardant of this invention, May be the newly manufactured virgin material and A discharge article in a process of production of resin raw materials or mold goods (odd article), It may be the scrap wood which is the used resin of various shock absorbing material, such as various part materials, such as a case used for electric appliances, a car, etc., a tube, and a hose, etc. fabricated for the purpose of a certain specific use. As an ejection place, although it may be any, such as a factory, a store, and a process, since there are many a presentation was [a direction of what was collected from a factory, a store, etc.] comparatively equal to than domestic wastes from a process, it is desirable.

[0020]This polymer may be an alloy with other polymers, and may be the scrap wood containing additive agents, such as dyes and pigments, stabilizer, fire retardant, a plasticizer, a bulking agent, and other adjuvants. Or it may be a mixture of scrap wood and a virgin material. Second manufacturing method (II) of fire retardant of this invention, They are copolymerization or the method of carrying out graft polymerization about conjugated diene containing acid ion groups, such as a vinyl system monomeric unit containing an aromatic vinyl unit containing an acid ion group of a sulfonic acid group etc., an amide group, a carboxyl group, or its salt, a hydroxyl group, or its salt, sulfonic acid group, etc.

[0021]As an example of manufacturing method (II) of fire retardant of this invention, a conjugated diene system unit, It is the method of polymerizing a unit chosen from an unsaturated nitrile unit, acrylamide, methacrylamide, acrylic acid, methacrylic acid, vinyl alcohol, and sulfonic acid metal salt content styrene by the publicly known polymerizing method. By blending fire retardant of this invention with a polymer, fire retardancy which stood high is revealed. Although a polymer which can blend fire retardant of this invention is a rubber-like polymer, thermoplastics, or hardening resin, its thermoplastics is especially preferred also in it.

[0022]One rubber-like polymer of the above-mentioned polymer is illustrated with a rubber-like polymer used in a polymer used in first manufacturing method (I) of fire retardant of this invention. If the most desirable thermoplastics also in a polymer which can blend fire retardant of this invention is fire retardant of this invention, compatibility, or a thing that can carry out uniform dispersion, there will be no restriction in particular. For example, what a polystyrene system, a polyphenylene ether system, a polyolefin system, a polyvinyl chloride system, a polyamide system, a polyester system, a polyphenylene sulfide system, a polycarbonate system, a polymethacrylate system, etc. were independent, or mixed two or more sorts can be used. Thermoplastics of a polyphenylene ether system, a polystyrene system, and a polycarbonate system is preferred especially as a thermoplastic polymer.

[0023]One aromatic polycarbonate of thermoplastics which can blend fire retardant of this invention can be chosen from aromatic gay polycarbonate and aromatic copoly carbonate. As a manufacturing method, the phosgene method which blows phosgene into 2 organic-functions phenol system compound under existence of a caustic alkali and a solvent, or the ester interchange method for, for example, carrying out the ester interchange of a 2 organic-functions phenol system compound and the diethyl carbonate under existence of a catalyst can be mentioned. The range of 10,000-100,000 is preferred for this aromatic polycarbonate for viscosity average molecular weight. Here the above-mentioned 2 organic-functions phenol system compound 2,2'-bis(4-hydroxyphenyl)propane, 2,2'-bis(4-hydroxy-3,5-dimethylphenyl)propane, Bis(4-hydroxyphenyl)methane, 1,1'-bis(4-hydroxyphenyl)ethane, 2,2'-bis(4-hydroxyphenyl)butane, 2,2'-bis(4-hydroxy-3,5-diphenyl)butane, It is 2,2'-bis(4-hydroxy-3,5-dipropylphenyl)propane, 1,1'-bis(4-hydroxyphenyl)cyclohexane, 1-phenyl-1,1'-bis(4-hydroxyphenyl)ethane, etc., and is 2,2'-bis(4-hydroxyphenyl)propane especially. [Bisphenol A] is preferred. In this invention, 2 organic-functions phenol system compound may be used independently, or may use them together.

[0024]One styrene resin of thermoplastics which can blend fire retardant of this invention, It is rubber modified styrene resin and/or rubber nondenaturing styrene resin, it is preferred to consist of a rubber-modified-styrene-resin independent or rubber modified styrene resin, and rubber nondenaturing styrene resin especially, and if it is fire retardant of this invention, compatibility, or a thing that can carry out uniform dispersion, there will be no restriction in particular. A rubber denaturation styrene system polymer says a graft copolymer which a rubber-like polymer distributes to particle state into a matrix which consists of a vinylaromatic system polymer, Under existence of a rubber-like polymer, an aromatic vinyl monomer and if needed, this and a copolymerizable vinyl monomer are added and the graft polymerization of the monomeric mixture is carried out with polymerization methods, such as publicly known mass polymerization, an emulsion polymerization, and suspension polymerization.

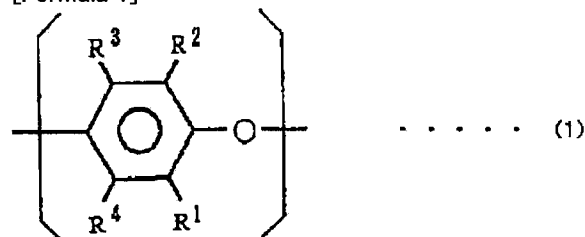
[0025]As an example of such a graft copolymer, high impact polystyrene (HIPS), ABS plastics (acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer), AAS resin (acrylonitrile acrylic rubber styrene copolymer), AES resin (acrylonitrile ethylene-propylene rubber styrene copolymer), etc. are mentioned. A rubber-like polymer in a graft copolymer is preferred, 5 to 80 % of the weight and especially a desirable monomeric mixture in which 10 to 50 % of the weight

and graft polymerization are possible are preferred, and 95 to 20 % of the weight is in 90 to 50% of the weight of a range still more preferably. And as for a diameter of a rubber particle in a graft copolymer, 0.1–5.0 micrometers is preferred, and 0.2–3.0 micrometers is especially preferred for it.

[0026]Reduced viscosity η_{sp}/c of a matrix portion which is a measure of a molecular weight of a graft copolymer (0.5 g/dl) 30 ** measurement : When matrix resin is polystyrene and a toluene solution and matrix resin are unsaturated nitrile aromatic vinyl copolymers, methyl ethyl ketone, It is preferred that it is in the range of 0.30 – 0.80 dl/g, and it is more preferred that it is in the range of 0.40 – 0.60 dl/g. As a means for satisfying the above-mentioned requirements about above-mentioned reduced viscosity η_{sp}/c , adjustment of the amount of polymerization initiators, polymerization temperature, and the amount of chain transfer agents, etc. can be mentioned. Another polyphenylene ether of thermoplastics which can blend fire retardant of this invention is a homopolymer and/or a copolymer which consist of a bonding unit shown with a following formula (1).

[0027]

[Formula 1]



However, R^1 , R^2 , R^3 , and R^4 are chosen from the group which consists of hydrogen, hydrocarbon, or a substitution hydrocarbon group, respectively, may be mutually the same or may differ.

[0028]As a concrete example of this polyphenylene ether, A copolymer of poly (2,6-dimethyl- 1,4-phenylene ether), 2,6-dimethylphenol, and 2,3,6-trimethyl phenol, etc. are preferred, and poly (the 2,6-dimethyl- 1, 4-phenylene ether) is especially preferred. A manufacturing method in particular of this polyphenylene ether is not what is limited, For example, a complex of cuprous salt by a method given in a U.S. Pat. No. 3,306,874 specification and amine is used as a catalyst, For example, it can manufacture easily by carrying out oxidative polymerization of the 2 and 6 xlenol, It can manufacture easily by a method indicated in addition to this to a U.S. Pat. No. 3,306,875 specification, a U.S. Pat. No. 3,257,357 specification, a U.S. Pat. No. 3,257,358 item specification and JP,52-17880,B, and JP,50-51197,A. As for reduced viscosity η_{sp}/c (0.5 g/dl, chloroform fluid, 30 ** measurement) of the above-mentioned polyphenylene ether used in this invention, it is preferred that it is in the range of 0.20 – 0.70 dl/g, and it is more preferred that it is in the range of 0.30 – 0.60 dl/g. As a means for satisfying the above-mentioned requirements about reduced viscosity η_{sp}/c of polyphenylene ether, adjustment of a catalyst amount in the case of manufacture of said polyphenylene ether, etc. can be mentioned.

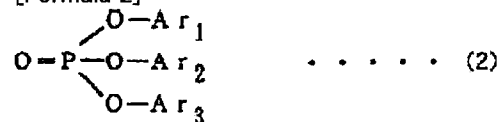
[0029]In this invention, when further much more advanced fire retardancy is required, As other fire retardant, if needed A halogen system, the Lynn system, or an inorganic flame retardant, More than a kind chosen from a triazine skeleton content compound, silicone series fire retardant, organic silicate, a metal salt system, silica, an aramid fiber, polyacrylonitrile textiles, fluororesin, and novolak resin can be blended.

[0030]Said halogen series flame retardant Halogenated bisphenol, an aromatic halogenated compound, Halogenated polycarbonate, a halogenated-aromatics vinyl system polymer, halogenation cyanurate resin, Halogenation polyphenylene ether etc. are mentioned and preferably Decabromo diphenyloxide, Oligomer of tetra bromine bisphenol A and tetra bromine bisphenol A, Bromine-ized bisphenol system phenoxy resin, bromine-ized bisphenol system polycarbonate, They are bromine-ized polystyrene, bromine-ized bridge construction polystyrene, bromine-ized polyphenylene oxide, PORIJI bromine phenylene oxide, decabromdiphenyloxide bisphenol condensate, halogen-containing phosphoric ester, fluororesin, etc. Phosphorus series flame retardants as fire retardant which can be blended are an organophosphorus compound, red phosphorus, an inorganic system phosphate, etc. if needed [said].

[0031]As an example of the above-mentioned organophosphorus compound, they are phosphine, phosphine oxide, a BIHOSU fin, phosphonium salt, phosphinate, phosphoric ester, phosphite, etc. More specifically Triphenyl phosphate, methyl NEOBEN chill phosphite, HENTA erythritol diethyldiphosphite, methyl neopentyl phosphonate, Phenyl neopentyl phosphate, pentaerythritol diphenyl diphosphate, They are JISHIKURO pentyl hypo diphosphate, dineopentyl hypophosphite, phenylpyrocatechol phosphite, ethylpyrocatechol phosphate, and JIPIRO catechol hypo diphosphate. Here, an aromatic system phosphoric ester monomer of a following formula (2) and an aromatic system phosphoric ester condensation product of a following formula (3) are preferred especially as an organophosphorus compound.

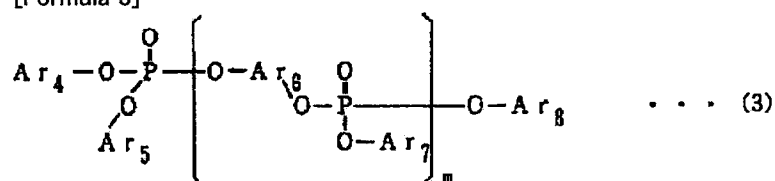
[0032]

[Formula 2]



[0033]

[Formula 3]



(However, Ar₁, Ar₂, and Ar₃, Ar₄, and Ar₅, Ar₆, Ar₇, and Ar₈ are aromatic groups chosen from the phenyl group independently replaced by at least one hydrocarbon group of no replacing or the carbon numbers 1-10, respectively. Ar₆ is an aromatic group of the bivalence of the carbon numbers 6-20. m expresses one or more integers.

One red phosphorus of said phosphorus series flame retardant the surface other than general red phosphorus beforehand, That by which coating treatment was carried out with the tunic of ***** metal hydroxide from aluminium hydroxide, magnesium hydroxide, zinc hydroxide, and titanium hydroxide, That by which coating treatment was carried out with the tunic which consists of metal hydroxide and thermosetting resin which are chosen from aluminium hydroxide, magnesium hydroxide, zinc hydroxide, and titanium hydroxide, Coating treatment was doubly carried out with the tunic of thermosetting resin on the tunic of the metal hydroxide chosen from aluminium hydroxide, magnesium hydroxide, zinc hydroxide, and titanium hydroxide. One inorganic system phosphate of said phosphorus series flame retardant has typical ammonium polyphosphate.

[0034]And if needed [said] an inorganic flame retardant as fire retardant which can be blended, Aluminium hydroxide, magnesium hydroxide, dolomite, a hydrotalcite, Calcium hydroxide, barium hydroxide, basic magnesium carbonate, zirconium hydroxide, A hydrate of inorganic metal compounds, such as a hydrate of tin oxide, an aluminum oxide, Iron oxide, titanium oxide, manganese oxide, magnesium oxide, zirconium oxide, A zinc oxide, molybdenum oxide, cobalt oxide, bismuth oxide, chrome oxide, Metallic oxides, such as tin oxide, antimony oxide, nickel oxide, copper oxide, and tungstic oxide, Aluminum, iron, titanium, manganese, zinc, molybdenum, cobalt, Metal powders, such as bismuth, chromium, nickel, copper, tungsten, tin, and antimony, and zinc borate, zinc metaborate, barium metaboric acid, zinc carbonate, magnesium carbonate, calcium carbonate, barium carbonate, etc. are mentioned. At least one sort of these may use two or more sorts together. Especially in this, a fire-resistant effect is good and what was chosen from a group which consists of magnesium hydroxide, aluminium hydroxide, basic magnesium carbonate, and a hydrotalcite is economically advantageous. Also in an inorganic flame retardant, it thickens in early stages of combustion at the time of melting or a softening pyrolysis with the intense middle of combustion, The glass carried out by promoting a hardening reaction by solidification or bridge construction is preferred, For example, hydration glass SiO₂-MgO-H₂O, a PbO-B₂O₃ system, A ZnO-P₂O₅-MgO system, a P₂O₅-B₂O₃-PbO-MgO system, They are vitrified compounds, such as a P-Sn-O-F system, a PbO-V₂O₅-TeO₂ system, aluminum₂O₃ and an H₂O system, a halogenation tin system, and the Howe lead silicate system.

[0035]It is an ingredient for a triazine skeleton content compound as fire retardant which can be blended to raise fire retardancy much more as a fire-resistant auxiliary agent of a phosphorus series flame retardant if needed. As the example, melamine, MERAMU, MEREMU, a melon (output according to three molecule of MEREMU to three molecules deammonia in more than 600 degreeC), Melamine cyanurate, melamine phosphate, SAKUSHINO guanamine, AJIPO guanamine, methyl guru taro guanamine, melamine resin, BT resin Although it can mention, melamine cyanurate is preferred especially from a low volatility viewpoint.

[0036]If needed silicone series fire retardant as fire retardant which can be blended, It is silicone resin which has the three-dimensional network structure made combining a structural unit of silicone oil which is polydyorganosiloxane of straight chain shape or SiO₂, RSiO_{3/2}, R₂SiO, and R₃SiO_{1/2}. Here, R shows a substituent which contained a vinyl group in aromatic groups, such as alkyl groups, such as a methyl group, an ethyl group, and a propyl group, or a phenyl group, and benzyl, or the above-mentioned substituent. Here, silicone resin containing especially a vinyl group is preferred. Such silicone resin is obtained by carrying out the cohydrolysis of the ORUGANO halo silane corresponding to the above-mentioned structural unit, and polymerizing.

[0037]If needed organic silicate as fire retardant which can be blended, for example, organic silicate, such as orthosilicate ester and its hydrolysis condensate or an ORGANO alkoxy polysiloxane, and an ORGANO aryloxy polysiloxane, — or — for example, In a polysiloxane which has Si-R' (R and R' is a hydrocarbon group) by using side chain Si-O-R as an essential ingredient to a main chain (Si-O) if needed, it is organic silicate containing branching or the structure of cross linkage expressed with Si-O-Si etc.

[0038]If needed metal salt system fire retardant as fire retardant which can be blended, For example, potassium trichlorobenzenesulfonate, perfluoro potassium butanesulfonate, Organic-sulfonic-acid metal salt, such as diphenylsulfone 3-potassium sulfonate, It is metal salt system fire retardant, such as polystyrene sulfonate alkali metal salt which sulfonic acid metal salt, sulfuric acid metal salt, phosphoric acid metal salt, and boric acid metal salt combined with an aromatic ring of aromatic group content polymers, such as aromatic sulfonimide metal salt or a styrene system polymer, and polyphenylene ether. As a polymer, in the case of polycarbonate, such metal salt system fire retardant especially promotes decarboxylation at the time of combustion, and raises fire retardancy to it.

[0039]Hydrocarbon system compound covering silica which is a silica dioxide with silica formless if needed as fire

retardant which can be blended, and was processed by a silane coupling agent of a hydrocarbon system compound system especially to a silica surface is preferred, and also hydrocarbon system compound covering silica containing a vinyl group is preferred. If needed an aramid fiber as fire retardant which can be blended, It can manufacture, when it is preferred that an average diameter is [mean fiber length] 0.1–10 mm in 1–500 micrometers, it dissolves isophthalamide or poly para-phenylene terephthalamide in an amide system polar solvent or sulfuric acid and carries out solution spinning with a wet type or a dry method.

[0040]If needed polyacrylonitrile textiles as fire retardant which can be blended, It is manufactured by a wet spinning method which an average diameter dissolves a polymer in solvents, such as dry spinning which it is preferred that mean fiber length is 0.1–10 mm in 1–500 micrometers, it dissolves a polymer in solvents, such as dimethylformamide, and spins dryly in airstream of 400 degreeC, or nitric acid, and carries out wet spinning underwater.

[0041]It is resin in which fluororesin as fire retardant which can be blended contains a fluorine atom in resin if needed. As the example, polymonofluoroethylene, polydifluoroethylene, polytrifluoroethylene, polytetrafluoroethylene, tetrafluoroethylene / hexafluoropropylene copolymer can be mentioned. The above-mentioned fluorine-containing monomer and a copolymerizable monomer may be used together if needed.

[0042]Novolak resin as fire retardant which can be blended is obtained if needed by condensing phenols and aldehyde under existence of an acid catalyst like sulfuric acid or chloride, and the manufacturing method is indicated to "polymer experimentology 5 "polycondensation and polyaddition" p.437–455 (KYORITSU SHUPPAN Co., Ltd.)." In this invention, 0.01 to 100 weight section is preferred to polymer 100 weight section if needed, and an addition of fire retardant which can be blended is five to 15 weight section very preferably three to 20 weight section most preferably one to 50 weight section still more preferably.

[0043]In this invention, if needed Aliphatic hydrocarbon, higher fatty acid, higher-fatty-acid ester, Processing aid as a kind or two sorts or more of release agents or flow improvers chosen from higher fatty acid amide, high-class fatty alcohol, metallic soap, the ORGANO siloxane system wax, a polyolefine wax, and a polycaprolactone can be blended. Quantity of the above-mentioned processing aid is one to 5 weight section most preferably 0.5 to 10 weight section still more preferably 0.01 to 20 weight section preferably to polymer 100 weight section.

[0044]In this invention, when lightfastness is required, a kind or two sorts or more of light-fast improving agents chosen from an ultraviolet ray absorbent, a hindered amine light stabiliser, an antioxidant, an active species scavenger, a shielding agent, metal deactivator, or a quencher can be blended if needed. Quantity of the above-mentioned light-fast improving agent is one to 5 weight section most preferably 0.1 to 10 weight section still more preferably 0.05 to 20 weight section preferably to polymer 100 weight section.

[0045]As a manufacturing method of a polymer composition containing fire retardant of this invention, For example, mix fire retardant with a polymer, and with an extrusion machine, fuse a melt kneading **** method and a polymer first, and it ranks second, Fire retardant of this invention is added, and after manufacturing a masterbatch which blended fire retardant of this invention a method of carrying out melt kneading with the same extrusion machine, a polymer, or if needed, there are a method of kneading fire retardant or other fire retardant of the above-mentioned masterbatch, and the remaining polymers or the remaining this inventions, etc.

[0046]Although a fire-resistant polymer composition obtained using fire retardant of this invention is obtained by carrying out melt kneading of each above-mentioned ingredient with a commercial single screw extruder or a twin screw extruder etc., for example, Acid-base, such as colorant, such as reinforcing agents, such as a thermostabilizer, lubricant, a bulking agent, and glass fiber, a color, and paints, and sulfate, etc. can contain in that case, or it can add if needed. Thus, it is possible to carry out prolonged continuous molding of the obtained constituent using an injection molding machine or an extruding press machine, and obtained mold goods are excellent in fire retardancy, heat resistance, and shock resistance.

[0047]

[Example]Hereafter, although an example explains this invention still in detail, thereby, this invention does not receive restriction at all. Fire-resistant measurement in an example and a comparative example was performed using the following methods or measuring apparatus.

(1) The VB (Vertical Burning) method based on fire-resistant UL-94 estimated self-extinguishing. (1/8-inch thickness specimen)

[0048]Each ingredient used by the example and a comparative example used the following.

(1) Styrene ethylene butylene styrene copolymer (SEBS)

Asahi Chemical Industry Co., Ltd. make [Trade name tough tech (SEBS is called hereafter)]

(2) Styrene butadiene copolymer (SB)

Asahi Chemical Industry Co., Ltd. make [Trade name tough PUREN (SB is called hereafter)]

(3) Polybutadiene (PB)

Asahi Chemical Industry Co., Ltd. make (PB is called hereafter)

[0049](4) It was made to dissolve in 1 of 900 weight sections, and 2-dichloroethane, SEBS of denaturation SEBS100 weight section was kept at 50 **, 60% fuming sulfuric acid of 128 weight sections was dropped over 30 minutes, and sulfonation was completed at the temperature for 30 more minutes. Although the output of slurry form arose in reaction mixture with advance of the reaction, a gelling thing did not adhere to the wall surface of the reaction vessel till ending reaction. Subsequently, it neutralized by adding sodium hydroxide solution gradually into the system of reaction. Then, distilling-off removal of 1 in the system of reaction and the 2-dichloroethane was carried out with heating, and the solution of the residue was eventually adjusted the pH to 8 by sodium hydroxide. And water was removed from the solution produced by doing in this way, and the denaturation SEBS was acquired. Sulfonate was

checked by both styrene and the butadiene portion with the infrared absorption spectrum.

[0050](5) In the manufacturing method of the denaturation SB denaturation SEBS, the same experiment was repeated except changing SEBS into SB. (Denaturation SB is called hereafter)

(6) In the manufacturing method of the denaturation PB denaturation SEBS, the same experiment was repeated except changing SEBS into PB. (The denaturation PB is called hereafter)

(7) Rubber modified polystyrene (HIPS)

Asahi Chemical Industry Co., Ltd. make [Polybutadiene / polystyrene (10/90: weight ratio) trade name Styron (HIPS is called hereafter)]

(8) ABS plastics (ABS)

Asahi Chemical Industry Co., Ltd. make [Acrylonitrile / polybutadiene / styrene (20[24///] 56: weight ratio) trade name SUTAI rack ABS (ABS is called hereafter)]

[0051](9) Aromatic polycarbonate (PC)

The product made from Sumitomo Dow [Bisphenol A type trade name caliber 13 (PC is called hereafter)]

(10) Polypropylene (PP)

Product made from Japanese Polyolefine Gay polypropylene (PP is called hereafter)

(11) Polyphenylene ether (PPE)

Asahi Chemical Industry Co., Ltd. make Polyphenylene powder, trade name Xyron] (PPE is called hereafter)

(12) Phosphorus series flame retardant : triphenyl phosphite (TPP)

The product made from Daihachi Chemical industry, the trade name TPP (TPP is called hereafter)

(13) Phosphorus series flame retardant : ammonium polyphosphate (APP)

The Chisso Corp. make, trade name TERRAJU (APP is called hereafter)

[0052](14) Nitrogen flame retardant : melamine cyanurate (MC)

The Nissan Chemical Industries, Ltd. make, trade name MC (MC is called hereafter)

(15) Silicon system fire retardant : poly methylphenyl siloxane (SI)

Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make (SI is called hereafter)

(16) Brominated flame retardants : decabromo diphenyloxide (BR)

Made in Albemarle (U.S.) (BR is called hereafter)

(17) Magnesium hydroxide (MgOH)

The Kyowa Chemical Industry make and Mg(OH)₂ Trade name Kuisma (MgOH is called hereafter)

(18) Antimonous oxide (SbO)

The NIHON SEIKO CO., LTD. make and Sb₂O₃ (SbO is called hereafter)

[0053](19) Polyacrylonitrile textiles (PAN)

Asahi Chemical Industry make (PAN is called hereafter),

(20) Commercial titanium oxide was used as a titanium oxide (TiO₂) white pigment. (TiO₂ is called hereafter)

(Examples 1-45, comparative examples 1-3) It mixed mechanically by the quantitative ratio given in Table 1-4, and fused for 5 minutes at the melting temperature of 230 **, and the number of rotations of 50 rpm using the Oriental energy machine factory lab PURASUTO mill. Thus, the specimen of 1/8-inch thickness was produced with compression forming from the obtained resin composition, and fire-resistant evaluation was performed. The result was indicated to Tables 1-4.

[0054]

[Table 1]

表 1

| 組成物 | | 実 施 例 | | | | | | | | | | | |
|-------------|-------------|--------------|-------------|-------------|--------------|------------|------------|--------------|------------|------------|--------------|------------|------------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
| 重 量 比 | 難燃剤 | 35 変性SEBS | 35 変性SB | 35 変性PB | 35 変性SEBS | 35 変性SB | 35 変性PB | 35 変性SEBS | 35 変性SB | 35 変性PB | 35 変性SEBS | 35 変性SB | 35 変性PB |
| | 重合体 | 100 HIPS | 100 HIPS | 100 HIPS | 100 ABS | 100 ABS | 100 ABS | 100 PC | 100 PC | 100 PC | 100 PP | 100 PP | 100 PP |
| | その他の 添加剤 | | | | | | | | | | | | |
| 難燃性 | | 自消性B | 自消性B | 自消性B | 自消性B | 自消性B | 自消性B | 自消性B | 自消性B | 自消性B | 自消性B | 自消性B | 自消性B |

自消性A: 平均10秒以内に自己消火

自消性B: 平均10秒を越えて自己消火

[0055]

[Table 2]

表 2

| 組成物 | | 実 施 例 | | | | | | | | | 比較例 | | |
|-------------|-------------|--------------|------------|------------|--------------|-------------|-------------|--------------|-------------|-------------|------------|-----------|-----------|
| | | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 1 | 2 | 3 |
| 重 量 比 | 難燃剤 | 35 変性SEBS | 35 変性SB | 35 変性PB | 35 変性SEBS | 35 変性SB | 35 変性PB | 35 変性SEBS | 35 変性SB | 35 変性PB | 35 SEBS | 35 SB | 35 PB |
| | 重合体 | 100 PPE | 100 PPE | 100 PPE | 100 HIPS | 100 HIPS | 100 HIPS | 100 HIPS | 100 HIPS | 100 HIPS | 100 PC | 100 PC | 100 PC |
| | その他の 添加剤 | | | | 5 TPP | 5 TPP | 5 TPP | 1 TiO2 | 1 TiO2 | 1 TiO2 | | | |
| 難燃性 | | 自消性B | 自消性B | 自消性B | 自消性A | 自消性A | 自消性A | 自消性B | 自消性B | 自消性B | 全焼 | 全焼 | 全焼 |

自消性A: 平均10秒以内に自己消火 自消性B: 平均10秒を越えて自己消火

[0056]

[Table 3]

表 3

| 組成物 | | 実 施 例 | | | | | | | | | | | |
|-------------|-------------|-----------------|-----------------|-----------------|--------------|------------|------------|--------------|------------|------------|--------------|------------|------------|
| | | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 | 31 | 32 | 33 |
| 重 量 比 | 難燃剤 | 35 変性SEBS | 35 変性SB | 35 変性PB | 35 変性SEBS | 35 変性SB | 35 変性PB | 35 変性SEBS | 35 変性SB | 35 変性PB | 35 変性SEBS | 35 変性SB | 35 変性PB |
| | 重合体 | 50/50 PC/ABS | 50/50 PC/ABS | 50/50 PC/ABS | 100 PC | 100 PC | 100 PC | 100 PC | 100 PC | 100 PC | 100 PC | 100 PC | 100 PC |
| | その他の 添加剤 | | | | 5 MC | 5 MC | 5 MC | 5 APP | 5 APP | 5 APP | 5 BR | 5 BR | 5 BR |
| 難燃性 | | 自消性B | 自消性B | 自消性B | 自消性A | 自消性A | 自消性A | 自消性A | 自消性A | 自消性A | 自消性A | 自消性A | 自消性A |

自消性A: 平均10秒以内に自己消火 自消性B: 平均10秒を越えて自己消火

[0057]

[Table 4]

表 4

| 組成物 | | 実 施 例 | | | | | | | | | | | |
|-------------|-------------|--------------|------------|------------|--------------|------------|------------|--------------|------------|------------|--------------|------------|------------|
| | | 34 | 35 | 36 | 37 | 38 | 39 | 40 | 41 | 42 | 43 | 44 | 45 |
| 重 量 比 | 難燃剤 | 35 変性SEBS | 35 変性SB | 35 変性PB | 35 変性SEBS | 35 変性SB | 35 変性PB | 35 変性SEBS | 35 変性SB | 35 変性PB | 35 変性SEBS | 35 変性SB | 35 変性PB |
| | 重合体 | 100 PC | 100 PC | 100 PC | 100 PC | 100 PC | 100 PC | 100 PC | 100 PC | 100 PC | 100 PC | 100 PC | 100 PC |
| | その他の 添加剤 | 1 SI | 1 SI | 1 SI | 5 MgOH | 5 MgOH | 5 MgOH | 5 SbO | 5 SbO | 5 SbO | 5 PAN | 5 PAN | 5 PAN |
| 難燃性 | | 自消性A | 自消性A | 自消性A | 自消性A | 自消性A | 自消性A | 自消性A | 自消性A | 自消性A | 自消性A | 自消性A | 自消性A |

自消性A: 平均10秒以内に自己消火 自消性B: 平均10秒を越えて自己消火

[0058]

[Effect of the Invention] The fire-resistant polymer composition which blended fire retardant of this invention, VTR, a distribution board, television, an audio player, a capacitor, a home electric socket, A radio cassette recorder, a videocassette, a videodisc player, an air conditioner, Household appliance housing, such as a humidifier and electric warm air machinery, a chassis or parts, the mainframe of CD-ROM (*****-**), A printer, fax, PPC, CRT, a word

processor copying machine, an electronic cash register, A small business computer system, a floppy disk drive, a keyboard, OA equipment housing, such as a type, ECR, a calculator, a toner cartridge, and a telephone, A chassis or parts, a connector, a coil bobbin, a switch, a relay, an electron and electrical materials, such as a relay socket, LED, a variable condenser, AC *****-, a FBT high voltage bobbin, a FBT case, an IFT coil bobbin, a jack, a volume shaft, and a motor part article, — and, Are suitable for automobile materials, such as an instrument panel, a radiator grille, a cluster, a speaker grille, a louver, a console box, defroster garnish, an ornament, a fuse box, a relay case, and a connector shift tape, etc., Since the fire retardancy which did not bring these deterioration of an environmental problem or mechanical properties, and stood high can be given, the role played in the industrial world is large.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-11316
(P2001-11316A)

(43) 公開日 平成13年1月16日 (2001.1.16)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テームコード* (参考) |
|---------------------------|------|----------------|--------------|
| C 0 8 L 101/02 | | C 0 8 L 101/02 | 4 H 0 2 8 |
| C 0 8 F 8/00 | | C 0 8 F 8/00 | 4 J 0 0 2 |
| C 0 9 K 21/14 | | C 0 9 K 21/14 | 4 J 1 0 0 |

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 10 頁)

| | | | |
|-----------|------------------------|----------|----------------------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願平11-179680 | (71) 出願人 | 000000033 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号 |
| (22) 出願日 | 平成11年6月25日 (1999.6.25) | (72) 発明者 | 西原 一 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内 |
| | | (74) 代理人 | 100108693 弁理士 鳴井 義夫 (外3名) |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ゴム状重合体難燃剤

(57) 【要約】

【課題】 卓越した難燃性を付与可能な難燃剤、及びその難燃剤を含有する難燃性重合体組成物を提供すること。

【解決手段】 イオン基を含有したゴム状重合体難燃剤、及びその難燃剤を含有する難燃性重合体組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 イオン基を含有したゴム状重合体難燃剤。

【請求項2】 芳香族ビニル単位、共役ジエン単位、不飽和ニトリル単位、アクリルアミド類単位、メタクリルアミド類単位、アクリル酸単位、メタクリル酸単位、ビニルアルコール単位、多官能単量体単位から選ばれる単位を含有する請求項1記載のゴム状重合体難燃剤。

【請求項3】 イオン基がスルホン酸及び／またはその塩、カルボキシル基及び／またはその塩、 $-PO(OH)_2$ 基及び／またはその塩、 $-CH_2PO(OH)_2$ 基及び／またはその塩、 $-NO_2$ 、水酸基及びその塩、クロロメチル化アミン基及び／またはその塩から選ばれるイオン基を含有する請求項1または請求項2記載のゴム状重合体難燃剤。

【請求項4】 請求項1～3のいずれか1項記載の難燃剤を重合体に配合した難燃性重合体組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はゴム状重合体難燃剤に関する。更に詳しくは、卓越した難燃性を付与可能なゴム状重合体難燃剤及びその難燃性重合体組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】熱可塑性重合体または熱可塑性エラストマー等の重合体は、成形性に優れることに加え、耐衝撃性に優れていることから、自動車部品、家電部品、OA機器部品を始めとする多岐の分野で使用されているが、重合体の易燃性のためにその用途が制限されている。重合体の難燃化の方法としては、ハロゲン系、リン系、無機系の難燃剤を重合体に添加することが知られており、それによりある程度難燃化が達成されている。しかしながら、近年火災に対する安全性の要求がとみにクローズアップされ、更に高度な難燃化技術の開発と共に、環境上の問題や機械的性質の低下のない技術開発が強く望まれている。

【0003】一方、ポリスチレンスルホン酸塩等の無機酸塩を芳香環に置換した芳香族ビニル系樹脂を配合した組成物が知られている。例えば、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム塩とポリ塩化ビニルとの安定化樹脂の製法（特開平7-268028号公報）、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム塩とポリオレフィンとの安定化樹脂の製法（特開平6-248013号公報）、ポリスチレン／ポリフェニレンオキサイド系アロイからなる耐熱樹脂〔Proceedings of the 6th Sony Research Forum p.552(1996)〕、ポリスチレン／ポリフェニレンオキサイドにスルホン酸塩を導入したポリマーシステムの相溶性〔Polymer, Vol.33, Nr6, 1210(1992)〕等である。

【0004】また、ABS樹脂またはHIPS樹脂にイ

101731、特開平10-249194号公報）が知られている。しかしながら、上記公報及び文献にはスルホン酸塩等を含有したゴム系重合体が卓越した難燃性を付与可能であることは開示も示唆もされていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような現状に鑑み、上記のような問題点のない、即ち卓越した難燃性を付与可能なゴム状重合体難燃剤を提供することを目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは重合体の難燃性を鋭意検討した結果、本発明の特定の置換基を有する難燃剤が重合体に対して、難燃性を飛躍的に向上せしめることを見出し、本発明を完成した。即ち本発明は、イオン基を含有したゴム状重合体難燃剤、及びそれを配合した難燃性重合体組成物を提供するものである。

【0007】以下、本発明を詳しく説明する。本発明の難燃剤は、特定のゴム状重合体が、イオン基を含有する。ここで、イオン基を含有することが重要である。芳香環に置換されたイオン基は比較的脱離しやすく、燃焼時に架橋点となり、チャー形成に寄与する。またイオン基の種類により脱離したイオン由来の酸がチャー形成を促進する。本発明におけるイオン基は、このような作用を発現するものであり、特に制限されない。具体的には、スルホン酸及び／またはその塩、アクリル酸単位、メタクリル酸単位等のカルボキシル基及び／またはその塩、 $-PO(OH)_2$ 基及び／またはその塩、 $-CH_2PO(OH)_2$ 基及び／またはその塩、 $-NO_2$ 、水酸基及びその塩、クロロメチル化アミン基及び／またはその塩、そしてアクリルアミド類単位、メタクリルアミド類単位、ビニルアルコール単位もイオン基に含まれる。

【0008】本発明において、イオン基が上記作用を発現するためには、難燃剤のベースの重合体の全単位に対して、イオン基が1～300モル%含有することが好ましく、更に好ましくは20～200モル%、最も好ましくは50～150モル%、極めて好ましくは70～100モル%である。本発明の難燃剤は、ゴム状重合体を酸及び／またはアルカリ処理することにより、イオン基を導入する方法（方法I）、またはイオン基を含有する単量体とその他の構成単量体と共重合またはグラフト共重合する方法（方法II）及び必要に応じて、方法IIで得られた重合体にイオン基を導入する方法（方法III）により製造することができる。

【0009】本発明の難燃剤の第一番目の製造方法（方法I）において、特定のゴム状重合体を酸及び／またはアルカリ処理することにより、芳香族ビニル単位には、スルホン酸基等の酸性のイオン基が導入され、不飽和ニトリル等の単位は、アミド基やカルボキシル基もしく

もしくはその塩やスルホン酸基等の酸性イオン基が導入される。このために芳香族ビニル単位を含有したゴム状重合体の場合は、芳香族ビニル単位にスルホン酸基等の酸性のイオン基が導入されることに加えて、共役ジエン等にも、水酸基もしくはその塩やスルホン酸基等の酸性イオン基が導入されるためにチャー形成性が極めて高い。その結果、重合体への難燃剤の添加量を削減しても難燃性を保持することが可能となる。

【0010】ここで、アルカリ処理に用いられるアルカリとしては、無機アルカリが好ましい。無機アルカリとしては、アルカリ金属やアルカリ土類金属の酸化物、水酸化物、炭酸塩、炭酸水素塩、酢酸塩、硫酸塩、リン酸塩の化合物及びその水溶液が挙げられる。またイオン架橋構造形成のためには、上記アルカリ処理において、Cu, Ag, Mg, Ca, Ba, Zn, Cd, Hg, Al, Fe, Co, Ni 等のI B、II A、II B、III B、VII族の第四周期の金属イオンを含む多価金属塩を用いることが好ましい。

【0011】上述したアルカリと特定の重合体とを反応させることにより、不飽和ニトリルと共役ジエン部は、加水分解を受けることになり、それぞれアミド基や水酸基が導入される。更に、アルカリを加えることにより、アミド基はカルボキシル基やその塩、または水酸基は水酸塩に置換される。酸処理に用いられる酸としては、無機酸が好ましい。無機酸としては、濃硫酸、無水硫酸、発煙硫酸、クロロスルホン酸、硝酸、発煙硝酸、燐酸、塩化燐、酸化燐等が挙げられる。これらの中では、濃硫酸、無水硫酸、発煙硫酸、クロロスルホン酸が好ましく、特に70重量%以上の濃硫酸が好ましい。

【0012】上述した無機酸と特定の重合体とを反応させることにより、不飽和ニトリルは加水分解を受け、アミド基やカルボキシル基に改質され、芳香族ビニル及び共役ジエンには、スルホン酸基や $-PO(OH)_2$ 基、 $-CH_2PO(OH)_2$ 基、 $-NO_2$ 基等のイオン基が導入される。なお、上述した酸処理において、スルホン化剤を用いる場合、ルイス酸基を併用しても良い。

【0013】上記製造方法は、特開平10-101731、特開平10-249194号公報に詳細に開示されている。本発明の難燃剤の第一番目の製造方法(I)において用いられるゴム状重合体は、ガラス転移温度(T_g)が $-30^{\circ}C$ 以下であることが好ましく、 $-30^{\circ}C$ を越えると耐衝撃性が低下する傾向にある。

【0014】このようなゴム状重合体の例としては、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン共重合体、ポリブタジエン、ポリ(スチレン-ブタジエン)、ポリ(アクリロニトリル-ブタジエン)等のジエン系ゴム及び上記ジエンゴムを水素添加した飽和ゴム、イソpreneゴム、クロロpreneゴム、ポリアクリル酸ブチル等のアクリル系ゴム及びエチレン-プロピレ共重合体ゴム、エチ

(EPDM)、エチレン-オクテン共重合体ゴム等の架橋ゴムまたは非架橋ゴム、並びに上記ゴム成分を含有する熱可塑性エラストマー等を挙げることができる。

【0015】上記熱可塑性エラストマーの中でも、特にスチレン系熱可塑性エラストマーが好ましく、芳香族ビニル単位と共役ジエン単位からなるブロック共重合体、または上記共役ジエン単位部分が部分的に水素添加されたブロック共重合体であり、特に熱安定性の観点から、水素添加スチレン系熱可塑性エラストマーが更に好ましい。上記ブロック共重合体を構成する芳香族ビニル単量体は、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、パラメチルスチレン、p-クロロスチレン、p-ブロモスチレン、2, 4, 5-トリブロモスチレン等であり、スチレンが最も好ましいが、スチレンを主体に上記他の芳香族ビニル単量体を共重合してもよい。また、上記ブロック共重合体を構成する共役ジエン単量体は、1, 3-ブタジエン、イソprene等を挙げることができる。

【0016】そして、ブロック共重合体のブロック構造は、芳香族ビニル単位からなる重合体ブロックをSで表示し、共役ジエン及び/またはその部分的に水素添加された単位からなる重合体ブロックをBで表示する場合、SB、S(BS) $_n$ 、(但し、 n は1~3の整数)、S(BBS) $_n$ 、(但し、 n は1~2の整数)のリニアブロック共重合体や、(SB) $_n$ X(但し、 n は3~6の整数。Xは四塩化ケイ素、四塩化スズ、ポリエポキシ化合物等のカップリング剤残基。)で表示される、B部分を結合中心とする星状(スター)ブロック共重合体であることが好ましい。なかでもSBの2型、SBSの3型、SBSBの4型のリニアブロック共重合体が好ましい。上記ブロック共重合体中の芳香族ビニル単量体の割合は、1~99重量%であり、好ましくは10~90重量%、更に好ましくは20~80%、最も好ましくは30~70%であり、上記範囲内では卓越した衝撃強度が発現する。

【0017】本発明の難燃剤のベースのゴム状重合体の中でも更に好ましい水素添加スチレン系熱可塑性エラストマーは、上述の芳香族ビニル単位と共役ジエン単位からなるブロック共重合体を公知の方法で水素添加することにより得られる。例えば、F.L.Ramp, et al., J. Amer. Chem. Soc., 83, 4672(1961)記載のトリイソブチルボラン触媒を用いて水素添加する方法、Hung Yu Chen, J. Polym. Sci. Polym. Letter Ed., 15, 271(1977)記載のトルエンスルフォニルヒドラジドを用いて水素添加する方法、あるいは特昭42-8704号公報に記載の有機コバルト-有機アルミニウム系触媒あるいは有機ニッケル-有機アルミニウム系触媒を用いて水素添加する方法、1, 2-ビニル結合を1, 4-結合に先立って選択的に水素添加できる触媒を使用する特開昭52-41890号公報に示される方法、あるいは低温、低圧の温和な条件下

03号、特開昭60-220147号公報に示される方法である。

【0018】本発明の難燃剤の第一番目の製造方法

(I)において用いられるゴム状重合体は、芳香族ビニル単位、またはアクリロニトリル、メタクリロニトリル等の不飽和ニトリル単位、炭素数が1~8のアルキル基からなるアクリル酸エステル、そして、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、N-置換マレイミド等の単位、更に、ジビニルベンゼン、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート、ダイアセトンジアクリルアミド、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ジイソプロペニルベンゼン、P-キノンジオキシム、P、P'-ジベンゾイルキノンジオキシム、フェニルマレイミド、アリルメタクリレート、N、N'-m-フェニレンビスマレイミド、ジアリルフタレート、テトラアリルオキシエタン、1, 2-ポリブタジエン等の多官能単量体単位を含むことができる。

【0019】本発明の難燃剤の第一番目の製造方法

(I)において用いられる重合体は、新たに製造されたバージン材であってもよいし、樹脂原料や成形品の生産過程での排出品(半端品)、電化製品や自動車等に使用された筐体等の各種部品材料、チューブやホース等の各種緩衝材等の、ある特定の用途を目的として成形された使用済みの樹脂である廃材であってもよい。排出場所としては、工場、販売店、過程等のいずれであっても良いが、過程からの一般廃棄物より工場や販売店等から回収されたものの方が、比較的組成が揃った物が多いためにより好ましい。

【0020】また、この重合体は、他の重合体とのアロイであっても良く、染料や安定剤、難燃剤、可塑剤、充填剤、その他補助剤等の添加剤を含んでいる廃材であってもよい。または、廃材とバージン材との混合物であってもよい。本発明の難燃剤の第二番目の製造方法(II)は、スルホン酸基等の酸性のイオン基を含有した芳香族ビニル単位、アミド基やカルボキシル基もしくはその塩を含有するビニル系単量体単位、水酸基もしくはその塩やスルホン酸基等の酸性イオン基を含有した共役ジエン等を共重合もしくはグラフト重合する方法である。

【0021】本発明の難燃剤の製造方法(II)の具体例として、共役ジエン系単位、不飽和ニトリル単位、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸、メタクリル酸、ビニルアルコール、スルホン酸金属塩含有スチレンから選ばれる単位を公知の重合法により重合する

より、卓越した難燃性が発現する。本発明の難燃剤を配合することが可能な重合体は、ゴム状重合体、熱可塑性樹脂、又は硬化性樹脂等であるが、特にその中でも熱可塑性樹脂が好ましい。

【0022】上記重合体の一つのゴム状重合体は、本発明の難燃剤の第一番目の製造方法(I)において用いられる重合体の中で用いられるゴム状重合体で例示される。本発明の難燃剤を配合することが可能な重合体の中でも最も好ましい熱可塑性樹脂は、本発明の難燃剤と相溶もしくは均一分散し得るものであればとくに制限はない。たとえば、ポリスチレン系、ポリフェニレンエーテル系、ポリオレフィン系、ポリ塩化ビニル系、ポリアミド系、ポリエステル系、ポリフェニレンスルフィド系、ポリカーボネート系、ポリメタクリレート系等の単独もしくは二種以上を混合したものを使用することができる。特に熱可塑性重合体としてポリフェニレンエーテル系、ポリスチレン系、ポリカーボネート系の熱可塑性樹脂が好ましい。

【0023】本発明の難燃剤を配合することが可能な熱可塑性樹脂の一つの芳香族ポリカーボネートは、芳香族ホモポリカーボネートと芳香族コポリカーボネートより選ぶことができる。製造方法としては、2官能フェノール系化合物に苛性アルカリ及び溶剤の存在下でホスゲンを吹き込むホスゲン法、あるいは、例えば、二官能フェノール系化合物と炭酸ジエチルとを触媒の存在下でエステル交換させるエステル交換法を挙げることができる。該芳香族ポリカーボネートは粘度平均分子量が1万~10万の範囲が好適である。ここで、上記2官能フェノール系化合物は、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジフェニル)ブタン、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジプロピルフェニル)プロパン、1, 1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキササン、1-フェニル-1, 1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン等であり、特に2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン[ビスフェノールA]が好ましい。本発明において、2官能フェノール系化合物は、単独で用いてもよいし、あるいはそれらを併用してもよい。

【0024】本発明の難燃剤を配合可能な熱可塑性樹脂の一つのスチレン系樹脂は、ゴム変性スチレン系樹脂及び/またはゴム非変性スチレン系樹脂であり、特にゴム変性スチレン系樹脂単独またはゴム変性スチレン系樹脂とゴム非変性スチレン系樹脂からなることが好ましく、本発明の難燃剤と相溶もしくは均一分散し得るものであ

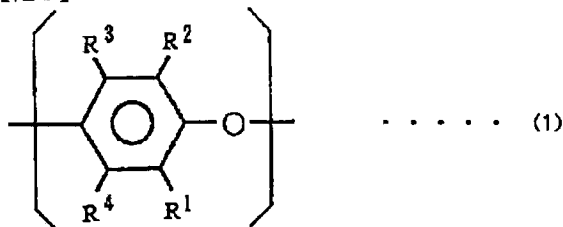
は、ビニル芳香族系重合体よりなるマトリックス中にゴム状重合体が粒子状に分散してなるグラフト共重合体を用い、ゴム状重合体の存在下に芳香族ビニル単量体及び必要に応じ、これと共重合可能なビニル単量体を加えて単量体混合物を公知の塊状重合、乳化重合、懸濁重合等の重合方法によりグラフト重合される。

【0025】このようなグラフト共重合体の例としては、耐衝撃性ポリスチレン（HIPS）、ABS樹脂（アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体）、AAS樹脂（アクリロニトリル-アクリルゴースチレン共重合体）、AES樹脂（アクリロニトリル-エチレンプロピレンゴースチレン共重合体）等が挙げられる。グラフト共重合体におけるゴム状重合体は、好ましくは5〜80重量%、特に好ましくは10〜50重量%、グラフト重合可能な単量体混合物は、好ましくは95〜20重量%、更に好ましくは90〜50重量%の範囲にある。そして、グラフト共重合体中のゴム粒子径は、0.1〜5.0 μm が好ましく、特に0.2〜3.0 μm が好適である。

【0026】グラフト共重合体の分子量の尺度であるマトリックス部分の還元粘度 η_{sp}/c (0.5 g/dl, 30℃測定：マトリックス樹脂がポリスチレンの場合はトルエン溶液、マトリックス樹脂が不飽和ニトリル-芳香族ビニル共重合体の場合はメチルエチルケトン) は、0.30〜0.80 dl/gの範囲にあることが好ましく、0.40〜0.60 dl/gの範囲にあることがより好ましい。上記還元粘度 η_{sp}/c に関する上記要件を満たすための手段としては、重合開始剤量、重合温度、連鎖移動剤量の調整等を挙げることができる。本発明の難燃剤を配合することが可能な熱可塑性樹脂の一つのポリフェニレンエーテルは、次式(1)で示される結合単位からなる単独重合体及び/又は共重合体である。

【0027】

【化1】



但し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、それぞれ水素、炭化水素、または置換炭化水素基からなる群から選択されるものであり、互いに同一でも異なってもよい。

【0028】このポリフェニレンエーテルの具体的な例としては、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)、2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノールとの共重合体等が好ましく、中でもポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエ

製造方法は特に限定されるものではなく、例えば、米国特許第3,306,874号明細書記載の方法による第一銅塩とアミンのコンプレックスを触媒として用い、例えば2,6-キシレノールを酸化重合することにより容易に製造でき、そのほかにも米国特許第3,306,875号明細書、米国特許第3,257,357号明細書、米国特許3,257,358号明細書、及び特公昭52-17880号公報、特開昭50-51197号公報に記載された方法で容易に製造できる。本発明にて用いる上記ポリフェニレンエーテルの還元粘度 η_{sp}/c (0.5 g/dl, クロロホルム溶液、30℃測定) は、0.20〜0.70 dl/gの範囲にあることが好ましく、0.30〜0.60 dl/gの範囲にあることがより好ましい。ポリフェニレンエーテルの還元粘度 η_{sp}/c に関する上記要件を満たすための手段としては、前記ポリフェニレンエーテルの製造の際の触媒量の調整などを挙げることができる。

【0029】本発明において、更に一層高度な難燃性が要求される場合には、必要に応じて、その他の難燃剤として、ハロゲン系、リン系または無機系難燃剤、トリアジン骨格含有化合物、シリコン系難燃剤、有機シリケート、金属塩系、シリカ、アラミド繊維、ポリアクリロニトリル繊維、フッ素系樹脂、ノボラック樹脂から選ばれる一種以上を配合することができる。

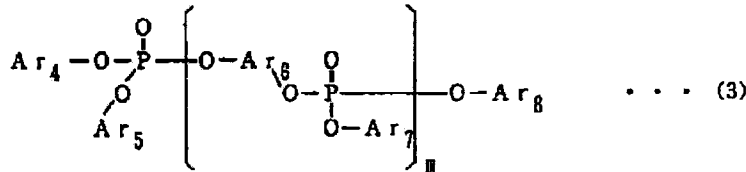
【0030】前記ハロゲン系難燃剤は、ハロゲン化ビスフェノール、芳香族ハロゲン化合物、ハロゲン化ポリカーボネート、ハロゲン化芳香族ビニル系重合体、ハロゲン化シアヌレート樹脂、ハロゲン化ポリフェニレンエーテル等が挙げられ、好ましくはデカブロモジフェニルオキシサイド、テトラブロムビスフェノールA、テトラブロムビスフェノールAのオリゴマー、ブロム化ビスフェノール系フェノキシ樹脂、ブロム化ビスフェノール系ポリカーボネート、ブロム化ポリスチレン、ブロム化架橋ポリスチレン、ブロム化ポリフェニレンオキシサイド、ポリジブロムフェニレンオキシサイド、デカブロムジフェニルオキシサイドビスフェノール縮合物、含ハロゲンリン酸エステル及びフッ素系樹脂等である。前記必要に応じて配合可能な難燃剤としてのリン系難燃剤は、有機リン化合物、赤リン、無機系リン酸塩等である。

【0031】上記有機リン化合物の例としては、ホスフィン、ホスフィンオキシド、ジホスフィン、ホスホニウム塩、ホスフィン酸塩、リン酸エステル、亜リン酸エステル等である。より具体的には、トリフェニルフォスフェート、メチルネオペンチルフォスファイト、ヘンタエリスリトールジエチルジフォスファイト、メチルネオペンチルフォスフォネート、フェニルネオペンチルフォスフェート、ペンタエリスリトールジフェニルジフォスフェート、ジシクロペンチルハイポジフォスフェート、ジネオペンチルハイポフォスファイト、フェニルピロカテ

エート、ジピロカテコールハイポジフオスフェートである。ここで、特に有機リン化合物として、次式(2)の芳香族系リン酸エステル単量体、次式(3)の芳香族系リン酸エステル縮合体が好ましい。

【0032】

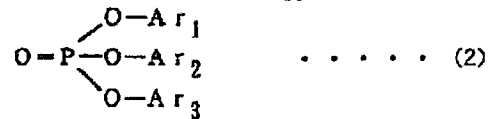
【化2】



(但し、 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 、 Ar_4 、 Ar_5 、 Ar_6 、 Ar_7 、 Ar_8 はそれぞれ独立に無置換または炭素数1~10の炭化水素基で少なくとも一つ置換されたフェニル基から選ばれる芳香族基である。 Ar_6 は炭素数6~20の二価の芳香族基である。 m は1以上の整数を表わす。)

前記リン系難燃剤の一つの赤リンは、一般の赤リンの他に、その表面をあらかじめ、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、水酸化チタンよりえられる金属水酸化物の被膜で被覆処理されたもの、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、水酸化チタンより選ばれる金属水酸化物及び熱硬化性樹脂よりなる被膜で被覆処理されたもの、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、水酸化チタンより選ばれる金属水酸化物の被膜の上に熱硬化性樹脂の被膜で二重に被覆処理されたものなどである。前記リン系難燃剤の一つの無機系リン酸塩は、ポリリン酸アンモニウムが代表的である。

【0034】そして、前記必要に応じて配合可能な難燃剤としての無機系難燃剤は、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ドロマイト、ハイドロタルサイト、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、塩基性炭酸マグネシウム、水酸化ジルコニウム、酸化スズの水和物等の無機金属化合物の水和物、酸化アルミニウム、酸化鉄、酸化チタン、酸化マンガン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化モリブデン、酸化コバルト、酸化ビスマス、酸化クロム、酸化スズ、酸化アンチモン、酸化ニッケル、酸化銅、酸化タングステン等の金属酸化物、アルミニウム、鉄、チタン、マンガン、亜鉛、モリブデン、コバルト、ビスマス、クロム、ニッケル、銅、タングステン、スズ、アンチモン等の金属粉、そしてホウ酸亜鉛、メタホウ酸亜鉛、メタホウ酸バリウム、炭酸亜鉛、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム等が挙げられる。これらは、1種でも2種以上を併用してもよい。この中で特に、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、塩基性炭酸マグネシウム、ハイドロタルサイトからなる群から選ばれたものが難燃効果が良



【0033】

【化3】

焼初期に溶融または軟化し、燃焼中期の激しい熱分解時に増粘、固化あるいは架橋による硬化反応が促進されるガラス類が好ましく、例えば、水和ガラス SiO_2 - MgO - H_2O 、 PbO - B_2O_3 系、 ZnO - P_2O_5 - MgO 系、 P_2O_5 - B_2O_3 - PbO - MgO 系、 P - Sn - O - F 系、 PbO - V_2O_5 - TeO_2 系、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 系、ハロゲン化錫系、ホウ珪酸鉛系等のガラス状化合物である。

20 【0035】必要に応じて配合可能な難燃剤としてのトリアジン骨格含有化合物は、リン系難燃剤の難燃助剤として一層の難燃性を向上させるための成分である。その具体例としては、メラミン、メラム、メレム、メロン(600°C以上でメレム3分子から3分子の脱アンモニアによる生成物)、メラミンシアヌレート、リン酸メラミン、サクシノグアナミン、アジポグアナミン、メチルグルタログアナミン、メラミン樹脂、BTレジン等を挙げることができるが、低揮発性の観点から特にメラミンシアヌレートが好ましい。

30 【0036】必要に応じて配合可能な難燃剤としてのシリコン系難燃剤は、直鎖状のポリジオルガノシロキサンであるシリコンオイルまたは SiO_2 、 $\text{RSiO}_{3/2}$ 、 R_2SiO 、 $\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$ の構造単位を組み合わせることができる三次元網状構造を有するシリコン樹脂である。ここで、 R はメチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基、あるいは、フェニル基、ベンジル基等の芳香族基、または上記置換基にビニル基を含有した置換基を示す。ここで、特にビニル基を含有したシリコン樹脂が好ましい。このようなシリコン樹脂は、上記の構造単位に対応するオルガノハロシランを共加水分解して重合することにより得られる。

40 【0037】必要に応じて配合可能な難燃剤としての有機シリケートは、例えばオルソケイ酸エステル及び、その加水分解縮合物、またはオルガノアルコキシポリシロキサン、オルガノアリーロキシポリシロキサン等の有機シリケート、または例えば、主鎖($\text{Si}-\text{O}$)に対して、側鎖 $\text{Si}-\text{O}-\text{R}$ を必須成分として、必要に応じて $\text{Si}-\text{R}'$ (R 、 R' は炭化水素基)を有するポリシロキサンにおいて、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 等で表される分岐また

【0038】必要に応じて配合可能な難燃剤としての金属塩系難燃剤は、例えば、トリクロロベンゼンスルホン酸カリウム、パーフルオロブタン sulfon 酸カリウム、ジフェニルスルホン-3-スルホン酸カリウム等の有機スルホン酸金属塩、芳香族スルホンイミド金属塩、あるいはスチレン系重合体、ポリフェニレンエーテル等の芳香族基含有重合体の芳香環に、スルホン酸金属塩、硫酸金属塩、リン酸金属塩、ホウ酸金属塩が結合した、ポリスチレンスルホン酸アルカリ金属塩等の金属塩系難燃剤である。このような金属塩系難燃剤は、特に重合体としてポリカーボネートの場合には、燃焼時に脱炭酸反応を促進して難燃性を向上させる。

【0039】必要に応じて配合可能な難燃剤としてのシリカは、無定形の二酸化ケイ素であり、特にシリカ表面に炭化水素系化合物系のシランカップリング剤で処理した炭化水素系化合物被覆シリカが好ましく、更にはビニル基を含有した炭化水素系化合物被覆シリカが好ましい。必要に応じて配合可能な難燃剤としてのアラミド繊維は、平均直径が1~500 μmで平均繊維長が0.1~10mmであることが好ましく、イソフタルアミド、またはポリパラフェニレンテレフタルアミドをアミド系極性溶媒または硫酸に溶解し、湿式または乾式で溶液紡糸することにより製造することができる。

【0040】必要に応じて配合可能な難燃剤としてのポリアクリロニトリル繊維は、平均直径が1~500 μmで平均繊維長が0.1~10mmであることが好ましく、ジメチルホルムアミド等の溶媒に重合体を溶解し、400℃の空気流中に乾式紡糸する乾式紡糸、または硝酸等の溶媒に重合体を溶解し水中に湿式紡糸する湿式紡糸法により製造される。

【0041】必要に応じて配合可能な難燃剤としてのフッ素系樹脂は、樹脂中にフッ素原子を含有する樹脂である。その具体例として、ポリモノフルオロエチレン、ポリジフルオロエチレン、ポリトリフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体等を挙げることができる。また、必要に応じて上記フッ素モノマーと共重合可能なモノマーとを併用してもよい。

【0042】必要に応じて配合可能な難燃剤としてのノボラック樹脂は、フェノール類とアルデヒド類を硫酸または塩酸のような酸触媒の存在下で縮合して得られ、その製造方法は、「高分子実験学5『重縮合と重付加』p. 437~455（共立出版（株））」に記載されている。本発明において、必要に応じて配合可能な難燃剤の添加量は、重合体100重量部に対して、0.001~100重量部が好ましく、更に好ましくは1~50重量部、最も好ましくは、3~20重量部、極めて好ましくは、5~15重量部である。

【0043】本発明において、必要に応じて、脂肪族炭

アミド、高級脂肪族アルコール、金属石鹼、オルガノシロキサン系ワックス、ポリオレフィンワックス、ポリカプロラクトンから選ばれる一種または二種以上の離型剤または流動性向上剤としての加工助剤を配合することができる。上記加工助剤の量は、重合体100重量部に対して、好ましくは0.01~20重量部、更に好ましくは、0.5~10重量部、最も好ましくは、1~5重量部である。

【0044】本発明において、耐光性が要求される場合には、必要に応じて、紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系光安定剤、酸化防止剤、活性種捕捉剤、遮光剤、金属不活性剤、または消光剤から選ばれる一種または二種以上の耐光性改良剤を配合することができる。上記耐光性改良剤の量は、重合体100重量部に対して、好ましくは0.05~20重量部、更に好ましくは、0.1~10重量部、最も好ましくは、1~5重量部である。

【0045】本発明の難燃剤を含有する重合体組成物の製造方法としては、例えば重合体と難燃剤を混合し押出機で熔融混練する方法、重合体をまず熔融し、次いで、本発明の難燃剤を添加し、同一押出機で熔融混練する方法、または重合体、または必要に応じて本発明の難燃剤を配合したマスターバッチを製造した後、上記マスターバッチと、残りの重合体または残りの本発明の難燃剤もしくは他の難燃剤を混練する方法等がある。

【0046】本発明の難燃剤を用いて得られる難燃性重合体組成物は、上記各成分を市販の単軸押出機あるいは、二軸押出機などで例えば熔融混練することにより得られるが、その際熱安定剤、滑剤、充填剤、ガラス繊維等の補強剤、染料や顔料等の着色剤、硫酸塩等の酸塩基等が含有されたり、必要に応じて添加することができる。このようにして得られた組成物を例えば、射出成形機または押出成形機を用いて長期間連続成形することが可能であり、そして得られた成形品は難燃性、耐熱性及び耐衝撃性が優れている。

【0047】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれにより何ら制限を受けるものではない。尚、実施例、比較例における難燃性の測定は、以下の方法もしくは測定機を用いて行なった。

(1) 難燃性

UL-94に準拠したVB (Vertical Burning) 法により、自己消火性の評価を行った。(1/8インチ厚み試験片)

【0048】実施例、比較例で用いる各成分は以下のものを用いた。

(1) スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン共重合体 (SEBS)

旭化成工業(株)製〔商品名 タフテック(以下、SEBSと称する)〕

旭化成工業(株)製〔商品名 タフプレン(以下、SBと称する)〕

(3) ポリブタジエン(PB)

旭化成工業(株)製 (以下、PBと称する)

【0049】(4) 変性SEBS

100重量部のSEBSを、900重量部の1, 2-ジクロロエタンに溶解させ、50℃に保ち、128重量部の60%発煙硫酸を30分かけて滴下し、さらに30分間、同温度でスルホン化を完結させた。尚、反応の進行と共に、反応液中にスラリー状の生成物が生じたが、反応終了時までゲル化物が反応容器の壁面に付着することがなかった。次いで、水酸化ナトリウム水溶液を反応系中に徐々に加えて中和を行った。その後、加熱により反応系中の1, 2-ジクロロエタンを留去除去し、残留物の水溶液を水酸化ナトリウムで最終的にpH8に調整した。そして、このようにして得られた水溶液から水を除去し変性SEBSを得た。赤外吸収スペクトルによりスチレンとブタジエン部分の両方にスルホン酸塩が確認された。

【0050】(5) 変性SB

変性SEBSの製造法において、SEBSをSBに変更する以外、同様の実験を繰り返した。(以下、変性SBと称する)

(6) 変性PB

変性SEBSの製造法において、SEBSをPBに変更する以外、同様の実験を繰り返した。(以下、変性PBと称する)

(7) ゴム変性ポリスチレン(HIPS)

旭化成工業(株)製〔ポリブタジエン/ポリスチレン(10/90:重量比)商品名 スタイロン(以下、HIPSと称する)〕

(8) ABS樹脂(ABS)

旭化成工業(株)製〔アクリロニトリル/ポリブタジエン/スチレン(24/20/56:重量比)商品名 スタイラックABS(以下、ABSと称する)〕

【0051】(9) 芳香族ポリカーボネート(PC)

住友ダウ(株)製〔ビスフェノールA型 商品名 カリバー13(以下、PCと称する)〕

(10) ポリプロピレン(PP)

日本ポリオレフィン(株)製 ホモポリプロピレン(以下、PPと称する)

(11) ポリフェニレンエーテル(PPE)

旭化成工業(株)製 ポリフェニレンパウダー、商品名 ザイロン(以下、PPEと称する)〕

(12) リン系難燃剤:トリフェニルホスフェート(TPP)

大八化学工業(株)製、商品名TPP(以下、TPPと称する)

(13) リン系難燃剤:ポリリン酸アンモニウム(APP)

10 チッソ(株)製、商品名テラージュ(以下、APPと称する)

【0052】(14) 窒素系難燃剤:メラミンシアヌレート(MC)

日産化学工業(株)製、商品名MC(以下、MCと称する)

(15) 珪素系難燃剤:ポリメチルフェニルシロキサン(SI)

信越化学工業(株)製 (以下、SIと称する)

20 (16) 臭素系難燃剤:デカブロモジフェニルオキサイド(BR)

アルベマール(米国)社製 (以下、BRと称する)

(17) 水酸化マグネシウム(MgOH)

協和化学工業製、Mg(OH)₂ 商品名 キスマ(以下、MgOHと称する)

(18) 三酸化アンチモン(SbO)

日本精鉱(株)製、Sb₂O₃ (以下、SbOと称する)

【0053】(19) ポリアクリロニトリル繊維(PAN)

旭化成工業製、(以下、PANと称する)

30 (20) 酸化チタン(TiO₂)

白色顔料として、市販の酸化チタンを用いた。(以下、TiO₂と称する)

(実施例1~45, 比較例1~3)表1~4記載の量比で機械的に混合し、東洋精機製作所製ラボプラストミルを用いて、熔融温度230℃、回転数50rpmで5分間熔融した。このようにして得られた樹脂組成物から圧縮成形法により1/8インチ厚の試験片を作製し、難燃性の評価を行なった。表1~4にその結果を記載した。

【0054】

【表1】

表 1

| 組成物 | | 実 施 例 | | | | | | | | | | | |
|-------------|-------------|--------------|-------------|-------------|--------------|------------|------------|--------------|------------|------------|--------------|------------|------------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
| 重 量 比 | 難燃剤 | 35 変性SEBS | 35 変性SB | 35 変性PB | 35 変性SEBS | 35 変性SB | 35 変性PB | 35 変性SEBS | 35 変性SB | 35 変性PB | 35 変性SEBS | 35 変性SB | 35 変性PB |
| | 重合体 | 100 HIPS | 100 HIPS | 100 HIPS | 100 ABS | 100 ABS | 100 ABS | 100 PC | 100 PC | 100 PC | 100 PP | 100 PP | 100 PP |
| | その他の 添加剤 | | | | | | | | | | | | |
| 難燃性 | | 自消性B | 自消性B | 自消性B | 自消性B | 自消性B | 自消性B | 自消性B | 自消性B | 自消性B | 自消性B | 自消性B | 自消性B |

自消性A: 平均10秒以内に自己消火 自消性B: 平均10秒を越えて自己消火

【0055】

* * 【表2】

表 2

| 組成物 | | 実 施 例 | | | | | | | | | 比較例 | | |
|-------------|-------------|--------------|------------|------------|--------------|-------------|-------------|--------------|-------------|-------------|------------|-----------|-----------|
| | | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 1 | 2 | 3 |
| 重 量 比 | 難燃剤 | 35 変性SEBS | 35 変性SB | 35 変性PB | 35 変性SEBS | 35 変性SB | 35 変性PB | 35 変性SEBS | 35 変性SB | 35 変性PB | 35 SEBS | 35 SB | 35 PB |
| | 重合体 | 100 PPE | 100 PPE | 100 PPE | 100 HIPS | 100 HIPS | 100 HIPS | 100 HIPS | 100 HIPS | 100 HIPS | 100 PC | 100 PC | 100 PC |
| | その他の 添加剤 | | | | 5 TPP | 5 TPP | 5 TPP | 1 TiO2 | 1 TiO2 | 1 TiO2 | | | |
| 難燃性 | | 自消性B | 自消性B | 自消性B | 自消性A | 自消性A | 自消性A | 自消性B | 自消性B | 自消性B | 全焼 | 全焼 | 全焼 |

自消性A: 平均10秒以内に自己消火 自消性B: 平均10秒を越えて自己消火

【0056】

※30※ 【表3】

表 3

| 組成物 | | 実 施 例 | | | | | | | | | | | |
|-------------|-------------|-----------------|-----------------|-----------------|--------------|------------|------------|--------------|------------|------------|--------------|------------|------------|
| | | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 | 31 | 32 | 33 |
| 重 量 比 | 難燃剤 | 35 変性SEBS | 35 変性SB | 35 変性PB | 35 変性SEBS | 35 変性SB | 35 変性PB | 35 変性SEBS | 35 変性SB | 35 変性PB | 35 変性SEBS | 35 変性SB | 35 変性PB |
| | 重合体 | 50/50 PC/ABS | 50/50 PC/ABS | 50/50 PC/ABS | 100 PC | 100 PC | 100 PC | 100 PC | 100 PC | 100 PC | 100 PC | 100 PC | 100 PC |
| | その他の 添加剤 | | | | 5 MC | 5 MC | 5 MC | 5 APP | 5 APP | 5 APP | 5 BR | 5 BR | 5 BR |
| 難燃性 | | 自消性B | 自消性B | 自消性B | 自消性A | 自消性A | 自消性A | 自消性A | 自消性A | 自消性A | 自消性A | 自消性A | 自消性A |

自消性A: 平均10秒以内に自己消火 自消性B: 平均10秒を越えて自己消火

【0057】

【表4】

表 4

| 組成物 | | 実 施 例 | | | | | | | | | | | |
|-------------|-------------|--------------|------------|------------|--------------|------------|------------|--------------|------------|------------|--------------|------------|------------|
| | | 34 | 35 | 36 | 37 | 38 | 39 | 40 | 41 | 42 | 43 | 44 | 45 |
| 重 量 比 | 難燃剤 | 35 変性SEBS | 35 変性SB | 35 変性PB | 35 変性SEBS | 35 変性SB | 35 変性PB | 35 変性SEBS | 35 変性SB | 35 変性PB | 35 変性SEBS | 35 変性SB | 35 変性PB |
| | 重合体 | 100 PC | 100 PC | 100 PC | 100 PC | 100 PC | 100 PC | 100 PC | 100 PC | 100 PC | 100 PC | 100 PC | 100 PC |
| | その他の 添加剤 | 1 SI | 1 SI | 1 SI | 5 MgOH | 5 MgOH | 5 MgOH | 5 SbO | 5 SbO | 5 SbO | 5 PAN | 5 PAN | 5 PAN |
| 難燃性 | | 自消性A | 自消性A | 自消性A | 自消性A | 自消性A | 自消性A | 自消性A | 自消性A | 自消性A | 自消性A | 自消性A | 自消性A |

自消性A: 平均10秒以内に自己消火

自消性B: 平均10秒を越えて自己消火

【0058】

【発明の効果】本発明の難燃剤を配合した難燃性重合体組成物は、VTR、分電盤、テレビ、オーディオプレーヤー、コンデンサ、家庭用コンセント、ラジカセ、ビデオカセット、ビデオディスクプレイヤー、エアコンディショナー、加湿機、電気温風機械等の家電ハウジング、シャーシまたは部品、CD-ROMのメインフレーム（メカシャーシ）、プリンター、ファックス、PPC、CRT、ワープロ複写機、電子式金銭登録機、オフィスコンピューターシステム、フロッピーディスクドライブ、キーボード、タイプ、ECR、電卓、トナーカートリッジ、電話等のOA機器ハウジング、シャーシまたは*

* 部品、コネクタ、コイルボビン、スイッチ、リレー、リレーソケット、LED、バリコン、ACアダプター、FET高圧ボビン、FETケース、IFTコイルボビン、ジャック、ボリュウムシャフト、モーター部品等の電子・電気材料、そして、インスツルメントパネル、ラジエーターグリル、クラスター、スピーカーグリル、ルーバー、コンソールボックス、デフロスターガーニッシュ、オーナメント、ヒューズボックス、リレーケース、コネクタシフトテープ等の自動車材料等に好適であり、これらに環境上の問題や機械的性質の低下をもたらすことがなく卓越した難燃性を付与することができるので、産業界に果たす役割は大きい。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4H028 AA48 BA06

4J002 AA001 AC112 BB011 BB202

BB262 BC031 BC102 BD041

BE022 BG012 BG051 BG122

BL012 BN071 BN121 BN151

BP002 BP012 BQ002 CF001

CG001 CH071 CL001 CN011

FD130 FD132

4J100 AA02P AA02Q AA03Q AA04R

AA05R AA19Q AB02P AL03P

AM02P AS01R AS02P AS02Q

AS03P AS07P BA03H BA16H

BA17H BA28H BA32H BA41H

BA56H BA64H BB01H CA01

CA04 CA05 CA06 CA31 DA22

DA52 HA03 HA31 HA61 HG08